

日本特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 1999年12月22日

出願番号
Application Number: 平成11年特許願第365063号

出願人
Applicant(s): ソニー株式会社

JC564 U.S. PTO
09/747627

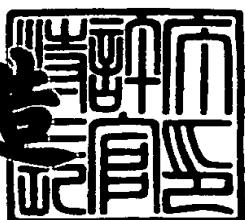


12/22/00

2000年 9月22日

特許庁長官
Commissi ner.
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3076594

【書類名】 特許願

【整理番号】 9900566206

【提出日】 平成11年12月22日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 4/36

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社
内

【氏名】 山田 心一郎

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社
内

【氏名】 遠藤 琢哉

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社
内

【氏名】 李 国華

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社
内

【氏名】 谷崎 博章

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社
内

【氏名】 井本 浩

【特許出願人】

【識別番号】 000002185

【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代表者】 出井 伸之

【代理人】

【識別番号】 100067736

【弁理士】

【氏名又は名称】 小池 晃

【選任した代理人】

【識別番号】 100086335

【弁理士】

【氏名又は名称】 田村 篤一

【選任した代理人】

【識別番号】 100096677

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊賀 誠司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 019530

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9707387

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 負極材料の製造方法及び負極の製造方法並びに非水電解質電池の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 非炭素材料と炭素材料との混合物からなる負極材料の製造方法であって、

上記非炭素材料及び上記炭素材料の粉碎、分級は、不活性ガス雰囲気下で行われること

を特徴とする負極材料の製造方法。

【請求項2】 非炭素材料と炭素材料との混合物からなる負極材料の製造方法であって、

上記非炭素材料と上記炭素材料との混合は、不活性ガス雰囲気下で行われること

を特徴とする負極材料の製造方法。

【請求項3】 非炭素材料と炭素材料との混合物からなる負極材料を含有する負極合剤を負極集電体に塗布及び乾燥する負極の製造方法であって、

上記負極合剤は、不活性ガス雰囲気下、若しくは乾燥空気雰囲気下で負極集電体に塗布及び乾燥されること

を特徴とする負極の製造方法。

【請求項4】 非炭素材料と炭素材料との混合物からなる負極材料を含有する負極合剤を用いた負極の製造方法であって、

上記負極合剤に対してホットプレスを施すこと

を特徴とする負極の製造方法。

【請求項5】 上記ホットプレスは、不活性ガス雰囲気下、若しくは乾燥空気雰囲気下で行われること

を特徴とする請求項4記載の負極の製造方法。

【請求項6】 リチウム複合酸化物を含有する正極と、
上記正極と対向して配され、リチウムのドープ・脱ドープが可能な非炭素材料
と炭素材料との混合物からなる負極材料を含有する負極と、

上記正極と上記負極との間に介在される非水電解質とを備えた非水電解質電池の製造方法であって、

上記負極は、不活性ガス雰囲気下、若しくは乾燥空気雰囲気下で巻回され、巻層体とされること

を特徴とする非水電解質電池の製造方法。

【請求項7】 リチウム複合酸化物を含有する正極と、

上記正極と対向して配され、リチウムのドープ・脱ドープが可能な非炭素材料と炭素材料との混合物からなる負極材料を含有する負極と、

上記正極と上記負極との間に介在される非水電解質とを備えた非水電解質電池の製造方法であって、

上記非水電解質として非水電解液を用い、当該非水電解液は、

不活性ガス雰囲気下、若しくは乾燥空気雰囲気下において上記非水電解質電池内に注入されること

を特徴とする非水電解質電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非炭素材料と炭素材料との混合物からなる負極材料及びその負極材料を用いた負極、並びに非水電解質電池の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、カメラ一体型ビデオテープレコーダ、携帯電話、ラップトップコンピュータ等のポータブル電子機器が多く登場し、その小型軽量化が図られている。そして、これらの電子機器のポータブル電源として、電池、特に二次電池について、エネルギー密度を向上させるための研究開発が活発に進められている。中でも、リチウムイオン二次電池は、従来の非水電解液二次電池である鉛電池、ニッケルカドミウム電池と比較して大きなエネルギー密度が得られるため、期待度が大きくなっている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、リチウムイオン電池に使用する負極材料としては、難黒鉛化性炭素や黒鉛等の炭素材料が、比較的高容量を示し、良好なサイクル特性を発現する点から広く用いられている。

【0004】

しかしながら、近年の高容量化に伴い、上述したような炭素材料は、充放電容量が満足できるものではなく、さらなる高性能化が課題となっている。そこで、炭素材料に代わって、より高容量を示すケイ素、錫等の非炭素系の負極材料の研究が行われており、また、そのような非炭素材料と炭素材料との混合物を用いた負極材料、及びそれらを用いた負極、並びに非水電解質電池の研究が盛んに行われている。

【0005】

しかしながら、上述したような負極材料、及びそれらを用いた負極、並びに非水電解質電池では、非炭素材料及び炭素材料の粉末を用いるため、製造工程中に、大気中の水分を吸収する等で品質の低下が生じる、粉塵爆発や火災等の危険性がある等の問題点が生じていた。

【0006】

したがって、本発明は、上述したような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、高品質の負極材料、負極及び非水電解質電池を安全な製法により作製し、提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明に係る負極材料の製造方法は、非炭素材料と炭素材料との混合物からなる負極材料の製造方法であって、非炭素材料及び炭素材料の粉碎、分級が、不活性ガス雰囲気下で行われることを特徴とするものである。

【0008】

本発明に係る負極材料の製造方法では、非炭素材料及び炭素材料の粉碎、分級が、不活性ガス雰囲気下で行われる。そして、不活性ガスは、反応性に乏しく不

燃性であるため、非炭素材料及び炭素材料等への着火が防止される。

【0009】

本発明に係る負極材料の製造方法は、非炭素材料と炭素材料との混合物からなる負極材料の製造方法であって、非炭素材料と炭素材料との混合が、不活性ガス雰囲気下で行われることを特徴とするものである。

【0010】

本発明に係る負極材料の製造方法では、非炭素材料と炭素材料との混合が、不活性ガス雰囲気下で行われる。そして、不活性ガスは、反応性に乏しく不燃性であるため、非炭素材料及び炭素材料等への着火が防止される。

【0011】

本発明に係る負極の製造方法は、非炭素材料と炭素材料との混合物からなる負極材料を含有する負極合剤を負極集電体に塗布及び乾燥する負極の製造方法であって、負極合剤は、不活性ガス雰囲気下、若しくは乾燥空気雰囲気下で負極集電体に塗布及び乾燥されることを特徴とするものである。

【0012】

本発明に係る負極の製造方法では、非炭素材料と炭素材料との混合物からなる負極材料を含有する負極合剤が、不活性ガス雰囲気下、若しくは乾燥空気雰囲気下で負極集電体に塗布及び乾燥される。そのため、負極合剤が負極集電体に塗布及び乾燥される際に、大気中の水分が負極材料に吸着等することが防止される。

【0013】

本発明に係る負極の製造方法は、非炭素材料と炭素材料との混合物からなる負極材料を含有する負極合剤を用いた負極の製造方法であって、負極合剤に対してホットプレスを施すことを特徴とするものである。

【0014】

本発明に係る負極の製造方法では、負極合剤に対してホットプレスを施す。そのため、負極合剤にプレスを施す際に、大気中の水分が負極合剤中の負極材料に吸着等することが防止され、また、非炭素材料と炭素材料とが均一に接着される。

【0015】

本発明に係る非水電解質電池の製造方法は、リチウム複合酸化物を含有する正極と、正極と対向して配され、リチウムのドープ・脱ドープが可能な非炭素材料と炭素材料との混合物からなる負極材料を含有する負極と、正極と負極との間に介在される非水電解質とを備えた非水電解質電池の製造方法であって、負極は、不活性ガス雰囲気下、若しくは乾燥空気雰囲気下で巻回され、巻層体とされることを特徴とするものである。

【0016】

本発明に係る非水電解質電池の製造方法では、負極が、不活性ガス雰囲気下、若しくは乾燥空気雰囲気下で巻回され、巻層体とされる。そのため、巻層体を形成する際に、大気中の水分が負極材料に吸着等することが防止される。

【0017】

本発明に係る非水電解質電池の製造方法では、リチウム複合酸化物を含有する正極と、正極と対向して配され、リチウムのドープ・脱ドープが可能な非炭素材料と炭素材料との混合物からなる負極材料を含有する負極と、正極と負極との間に介在される非水電解質とを備えた非水電解質電池の製造方法であって、非水電解質として非水電解液を用い、当該非水電解液は、不活性ガス雰囲気下、若しくは乾燥空気雰囲気下において非水電解質電池内に注入されることを特徴とするものである。

【0018】

本発明に係る非水電解質電池の製造方法は、非水電解質として非水電解液を用い、当該非水電解液は、不活性ガス雰囲気下、若しくは乾燥空気雰囲気下において非水電解質電池内に注入される。そのため、非水電解質電池内に非水電解液を注入する際に、大気中の水分が非水電解液に吸着等することが防止される。

【0019】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について説明する。

【0020】

図1は、本実施の形態に係るの非水電解液電池の一構成例を示す縦断面図であ

る。この非水電解液電池1は、フィルム状の正極2と、フィルム状の負極3とが、セパレータ4を介して密着状態で巻回された巻層体が、電池缶5の内部に装填されてなる。そして、電池缶5の内部には非水電解液が注入されている。

【0021】

上記正極2は、正極活物質と結着剤とを含有する正極合剤を正極集電体上に塗布、乾燥することにより正極活物質層が形成されて作製される。正極集電体には例えばアルミニウム箔等の金属箔が用いられる。

【0022】

正極活物質には、目的とする電池の種類に応じて、金属酸化物、金属硫化物又は特定のポリマーを用いることができる。

【0023】

例えば、リチウム一次電池を構成する場合、正極活物質としては、 TiS_2 、 MnO_2 、黒鉛、 FeS_2 等を使用することができる。また、リチウム二次電池を構成する場合、正極活物質としては、 TiS_2 、 MoS_2 、 $NbSe_2$ 、 V_2O_5 等の金属硫化物あるいは酸化物を使用することができる。

【0024】

また、リチウム二次電池を構成する場合、正極活物質として Li_xMnO_2 （式中、Mは一種以上の遷移金属を表し、xは電池の充放電状態によって異なり、通常 $0.05 \leq x \leq 1.10$ である。）を主体とするリチウム複合酸化物等を使用することができる。このリチウム複合酸化物を構成する遷移金属MとしてはCo、Ni、Mn等が好ましい。このようなりチウム複合酸化物の具体例としては、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $Li_xNi_yCo_{1-y}O_2$ （式中、x、yは、電池の充放電状態によって異なり、通常 $0 < x < 1$ 、 $0.7 < y < 1.02$ である。） $LiMn_2O_4$ 等を挙げることができる。

【0025】

上述したようなりチウム複合酸化物は、高電圧を発生でき、エネルギー密度的に優れた正極活物質となる。正極2には、これらの正極活物質の複数種をあわせて使用してもよい。

【0026】

また、上記正極合剤の結着剤としては、通常この種の電池の正極合剤に用いられている公知の結着剤を用いることができるほか、上記正極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。

【0027】

負極3は、負極活物質と結着剤とを含有する負極合剤を、負極集電体上に塗布、乾燥することにより負極活物質層が形成されて作製される。負極集電体には、例えば銅箔等の金属箔が用いられる。

【0028】

本実施の形態に係る非水電解液電池1では、負極活物質として、非炭素材料と、炭素材料との混合物を用いる。

【0029】

ここで、非炭素材料としては、例えばリチウムと一般式 Li_xMM' （式中、 M, M' は、 Li, C を除く元素であり、 $x \geq 0.01$ である。）で表される合金を形成するものを用いることができる。このような非炭素材料としては、例えばケイ素化合物、錫化合物、インジウム化合物、若しくはアルミニウム化合物等を好ましく用いることができる。

【0030】

また、この場合、 M 、若しくは M' のうち一方が、ケイ素化合物、錫化合物、インジウム化合物、若しくはアルミニウム化合物等のリチウムと一般式 Li_xM M' （式中、 M, M' は、 Li, C を除く元素であり、 $x \geq 0.01$ である。）を形成する元素を含有する化合物であれば、 M 、若しくは M' のうちの他方は、リチウムと不活性な非炭素元素を選択することもできる。

【0031】

また、上記一般式中の x については、 0.01 以上であることが好ましいが、より好ましくは、 x は、 0.1 以上である。

【0032】

そして、ケイ素化合物としては、一般式 M_xSi で表される化合物を使用することもできる。ここで、上記式中 M は、 Li 及び Si 以外の元素であり、具体的

にはB、C、N、O、Na、Mg、Al、P、S、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Rb、Y、Mo、Rh、Pd、In、Sn、Cs、Ba、Ce又はTa等が挙げられる。

【0033】

一方、炭素材料としては、例えば(002)面の面間隔が0.37nm以上の難黒鉛化性炭素材料や、(002)面の面間隔が0.340nm以下の黒鉛系材料、又は易黒鉛化性炭素材料を広く利用することができる。

【0034】

上述したような炭素材料として具体的には、熱分解炭素類、コークス類、黒鉛類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体、炭素繊維、活性炭等を使用することができる。上記コークス類には、ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等がある。また、上記有機高分子化合物焼成体とは、フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したものを示す。

【0035】

上述したような炭素材料は、一種類を単独で使用してもよいし、複数種を混合して使用してもよい。その中でも特に、難黒鉛化性炭素を少なくとも用いることが好ましく、難黒鉛化性炭素に易黒鉛化性炭素又は黒鉛系材料を任意の割合で混合したものを用いることができる。

【0036】

そして、この非水電解液電池1では、例えば負極活物質中の非炭素材料の平均粒径を R_M とし、炭素材料の平均粒径を R_C としたとき、非炭素材料と炭素材料との粒径比 R_M/R_C が1以下となされる。すなわち、負極活物質中の非炭素材料の平均粒径が、炭素材料の平均粒径よりも小さくなるようになされている。非炭素材料の平均粒径を、炭素材料の平均粒径よりも小さくすることで、非炭素材料は、より大きな粒径を有する炭素材料が形成する空隙に入り込むことになる。

【0037】

すなわち、本実施の形態に係る非水電解液電池1では、非炭素材料と炭素材料とを含有する負極において、より粒径の大きな炭素材料が形成する空隙を、粒径の小さな非炭素材料のリチウムとのドープ・脱ドープの場として利用する。炭素

材料が形成する空隙中で、非炭素材料のリチウムのドープ・脱ドープを行わせることで、リチウムのドープ・脱ドープの際に非炭素材料の膨張・収縮による体積変化が現れても、炭素材料が形成する空隙が、非炭素材料の体積変化を吸収し、負極活物質全体としての体積変化を抑えることができる。そして、リチウムのドープ・脱ドープの際の負極活物質の体積変化を抑えることで、非水電解質電池1のサイクル特性を飛躍的に向上することができる。

【0038】

R_M/R_C が1よりも大きく、すなわち、非炭素材料の平均粒径が炭素材料の平均粒径よりも大きくなると、リチウムのドープ・脱ドープに伴う非炭素材料の体積変化を炭素材料が吸収することができなくなる。 R_M/R_C を1以下とすることで、リチウムのドープ・脱ドープの際の負極活物質の体積変化を抑えて、非水電解液電池1のサイクル特性を向上させることができる。

【0039】

なお、上述したような負極活物質中に含有される炭素材料の平均粒径 R_C としては、 $10\text{ }\mu\text{m} \sim 70\text{ }\mu\text{m}$ 程度が好ましい。また、炭素材料の形状は特に限定されるものではなく、粒状、鱗片状等、種々の形状の炭素材料を用いることができる。

【0040】

また、上述したような負極活物質中に含有される非炭素材料の平均粒径 R_M としては、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下程度が好ましく、より好ましい粒径は $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下程度である。

【0041】

ここで、上述した炭素材料や非炭素材料の粒径及び平均粒径について述べる。不規則形状を有する粒子の大きさの表し方には、種々の方法があるが、本実施の形態においては、 R_M/R_C が1以下となされていればよく、粒径及び平均粒径の測定方法は特に限定されない。

【0042】

粒径の測定方法として具体的には、例えば、粒子をふるいにかけ、粒子が通過しないふるい目の大きさによって粒子の大きさを決める方法や、粒子を液体中で

沈降させて、その沈降速度を測定し、ストークス式を用いてその粒径（ストークス径）を求める方法等が挙げられる。このストークス径は、同じ条件下で試料粒子と等しい速度で沈降する同じ密度の球形粒子の径を示している。

【0043】

また、粉体は、大きさに分布のある粒子群からなるのが通常であり、粒径に分布のある粉体でも、ある現象に対する効果が粒径Rなる均一な粒径と同じであれば、Rを代表径として用いた方が便利である。このような機能をもつ径Rを、その粉体の平均粒径とする。したがって、平均粒径の求め方も、目的とするところに応じて異なってくる。平均粒径の求め方として、具体的には例えば、長さ平均径 ($\sum n R / \sum n$) 等が挙げられるが、これに限定される訳ではない。ここで、Rは各粒子の粒径であり、nは粒子の数である。

【0044】

また、本発明においては、非炭素材料と炭素材料との混合物として、非炭素材料の重量をW_Mとし、上記炭素材料の重量をW_Cとするとき、W_MとW_Cとの比W_M / W_Cが、1以下であることが好ましい。非炭素材料の存在比率が50%を超えた場合には、上述したリチウムのドープ・脱ドープに伴う非炭素材料の膨張・収縮による体積変化が現れても、炭素材料が形成する空隙が、非炭素材料の体積変化を吸収し、負極活物質全体としての体積変化を抑えることができない可能性があるからである。そして、炭素材料がリチウムのドープ・脱ドープの際の負極活物質の体積変化を抑えることができないと、非水電解質電池1のサイクル特性を向上させることができないからである。

【0045】

非水電解液は、電解質を非水溶媒に溶解して調製される。

【0046】

電解質としては、通常この種の電池の電解液に用いられている公知の電解質を使用することができる。具体的には、LiClO₄、LiAsF₆、LiPF₆、LiBF₄、LiB(C₆H₅)₄、CH₃SO₃Li、CF₃SO₃Li、LiCl、LiBr等のリチウム塩を挙げることができる。

【0047】

また、非水溶媒としては、従来より非水電解液に使用されている種々の非水溶媒を使用することができる。具体的には、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、アーブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、アニソール、酢酸エステル、酛酸エステル、プロピオン酸エステル等を使用することができる。これらの非水溶媒は単独で使用してもよいし、複数種を混合して使用してもよい。

【0048】

上述したような非水電解液電池1は、負極に含有されるケイ素化合物と炭素材料との粒径比を規定することで、リチウムのドープ・脱ドープの際の負極活物質の体積変化を抑えて、サイクル特性が飛躍的に改善されたものとなる。

【0049】

そして、上述したような非水電解液電池1は、次のようにして製造される。

【0050】

正極2は、正極活物質と結着剤とを含有する正極合剤を、正極集電体となる例えばアルミニウム箔等の金属箔上に均一に塗布、乾燥して正極活物質層を形成することにより作製される。上記正極合剤の結着剤としては、公知の結着剤を用いることができるほか、上記正極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。

【0051】

負極3を作製するには、まず、非炭素材料及び炭素材料を粉碎、分級し非炭素材料粉末、及び炭素材料粉末を作製し、これらを混合することにより非炭素材料と炭素材料との混合物からなる負極材料を作製する。そして、この負極材料に結着剤を混合することにより負極合剤を作製し、この負極合剤を負極集電体となる例えば銅箔等の金属箔上に均一に塗布、乾燥して負極活物質層を形成し、ホットプレスにより圧縮成型することにより負極3が作製される。上記負極合剤の結着剤としては、公知の結着剤を用いることができるほか、上記負極合剤に公知の添

加剤等を添加することができる。

【0052】

ここで、上述したような炭素材料や非炭素材料の粉碎、分級は、不活性ガス雰囲気下で行う。炭素材料や非炭素材料の粉碎、分級を不活性ガス雰囲気下で行うことにより、粉塵爆発や火災等の事故を未然に防ぎ、安全に粉碎・分級作業を行うことができる。

【0053】

また、炭素材料と非炭素材料の混合は、不活性ガス雰囲気下で行う。このように、炭素材料と非炭素材料との混合を不活性ガス雰囲気下で行うことにより、粉塵爆発や火災等の事故を未然に防ぎ、安全に混合作業を行うことができる。

【0054】

また、負極合剤の金属箔上への塗布、乾燥は、不活性ガス雰囲気下、若しくは乾燥空気雰囲気下で行う。負極合剤の金属箔上への塗布、乾燥を不活性ガス雰囲気下、若しくは乾燥空気雰囲気下で行うことにより、負極合剤への大気中の水分の吸着等による負極3の品質の低下を防止することができ、高品質の負極3、及び非水電解質電池1を作製することができる。なお、上記において乾燥空気雰囲気とは、露点が-10℃以下の状態をいう。

【0055】

そして、上述したホットプレスとは60℃以上の温度で行うプレス工程のことであり、負極3を作製する際に、負極合剤に対してホットプレスを施すことにより、負極合剤への大気中の水分の吸着等による負極3の品質の低下を防止することができ、また、非炭素材料層と炭素材料層との均一な接着を可能とすることができます。したがって、負極合剤に対してホットプレスを施すことにより、高品質の負極3、及び非水電解質電池1を作製することができる。そして、負極合剤に対するホットプレスを不活性ガス雰囲気下、若しくは乾燥空気雰囲気下で行なうことが好ましい。負極合剤に対するホットプレスを不活性ガス雰囲気下、若しくは乾燥空気雰囲気下で行うことにより、上述した効果をさらに高めることができる。なお、上記において乾燥空気雰囲気とは、露点が-10℃以下の状態をいう。

【0056】

以上のようにして得られる正極2と、負極3とを、例えば微孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレータ4を介して密着させ、渦巻型に多数回巻回することにより巻層体が構成される。

【0057】

ここで、巻層体を構成する際の巻回工程は、不活性ガス雰囲気下、若しくは乾燥空気雰囲気下で行う。巻層体を構成する際の巻回工程を不活性ガス雰囲気下、若しくは乾燥空気雰囲気下で行うことにより、負極合剤への大気中の水分の吸着等による負極3の品質の低下を防止することができ、高品質の負極3、及び非水電解質電池1を作製することができる。なお、上記において乾燥空気雰囲気とは、露点が-10℃以下の状態をいう。

【0058】

次に、その内側にニッケルメッキを施した鉄製の電池缶5の底部に絶縁板6を挿入し、さらに巻層体を収納する。そして負極の集電をとるために、例えばニッケルからなる負極リード7の一端を負極3に圧着させ、他端を電池缶5に溶接する。これにより、電池缶5は負極3と導通をもつこととなり、非水電解液電池1の外部負極となる。また、正極2の集電をとるために、例えばアルミニウムからなる正極リード8の一端を正極2に取り付け、他端を電流遮断用薄板9を介して電池蓋10と電気的に接続する。この電流遮断用薄板9は、電池内圧に応じて電流を遮断するものである。これにより、電池蓋10は正極2と導通をもつこととなり、非水電解液電池1の外部正極となる。

【0059】

次に、この電池缶5の中に非水電解液を注入する。この非水電解液は、電解質を非水溶媒に溶解させて調製される。

【0060】

ここで、電池缶5の中に非水電解液を注入する注液工程は、不活性ガス雰囲気下、若しくは乾燥空気雰囲気下で行う。注液工程を不活性ガス雰囲気下、若しくは乾燥空気雰囲気下で行うことにより、非水電解液への大気中の水分の吸着等による負極3の品質の低下を防止することができ、高品質の負極3、及び非水電解

質電池1を作製することができる。なお、上記において乾燥空気雰囲気とは、露点が-10℃以下の状態をいう。

【0061】

次に、アスファルトを塗布した絶縁封口ガスケット11を介して電池缶5をかしめることにより電池蓋10が固定されて円筒型の非水電解液電池1が作製される。

【0062】

なお、この非水電解液電池1においては、図1に示すように、負極リード7及び正極リード8に接続するセンターピン12が設けられているとともに、電池内部の圧力が所定値よりも高くなったときに内部の気体を抜くための安全弁装置13及び電池内部の温度上昇を防止するためのPTC素子14が設けられている。

【0063】

なお、上述した実施の形態では、非水電解液電池1における負極活物質中の非炭素材料と炭素材料との粒径比について述べたが、非炭素材料と炭素材料との重量組成比について規定してもよい。

【0064】

すなわち、例えば非水電解液電池1の負極活物質中に含有される非炭素材料の重量をWMとし、炭素材料の重量をWCとするとき、非炭素材料と炭素材料との重量組成比 W_M/W_C が1以下となるようにする。

【0065】

すなわち、炭素材料の重量組成が、非炭素材料の重量組成よりも大きくなるようになされている。炭素材料の重量組成を、非炭素材料の重量組成よりも大きくすることで、リチウムのドープ・脱ドープの際に非炭素材料の膨張・収縮による体積変化が現れても、重量組成のより大きな炭素材料が、非炭素材料の体積変化を吸収し、負極活物質全体としての体積変化を抑えることができる。そして、リチウムのドープ・脱ドープの際の負極活物質の体積変化を抑えることで、非水電解液電池1のサイクル特性を飛躍的に向上することができる。

【0066】

W_M/W_C が1よりも大きく、すなわち、非炭素材料の重量組成が炭素材料の重

量組成よりも大きくなると、リチウムのドープ・脱ドープに伴う非炭素材料の体積変化を炭素材料が吸収することができなくなる。 W_M/W_C を1以下とすることで、リチウムのドープ・脱ドープの際の負極活物質の体積変化を抑えて、非水電解液電池1のサイクル特性を向上することができる。

【0067】

上述した実施の形態では、非水電解質電池として、非水溶媒に電解質が溶解されてなる非水電解液を用いた非水電解液電池1を例に挙げて説明したが、本発明は、有機及び無機の固体電解質、マトリクス高分子中に電解質が分散されてなる固体電解質を用いた電池や、膨潤溶媒を含有するゲル状の固体電解質を用いた電池についても適用可能である。

【0068】

また、本発明の電池は、円筒型、角型、コイン型、ボタン型等、その形状については特に限定されることはなく、また、薄型、大型等の種々の大きさにすることができる。

【0069】

そして、本発明は、上記に限定されることはなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲で適宜変更可能である。

【0070】

【実施例】

以下、具体的な例を用いて本発明を説明する。

【0071】

(実施例1)

本発明の効果を確かめるべく、図2に示すコイン型非水電解液二次電池20を作製し、その特性を評価した。

【0072】

最初に、正極21を次のように作製した。

【0073】

正極活物質として、炭酸リチウム0.5モルと炭酸コバルト1モルとを混合し、900℃の空気中で5時間焼成することにより、 $LiCoO_2$ を得た。この Li

LiCoO_2 は、粉碎、分級することによって粉末とした。次に、この LiCoO_2 91重量部と、導電材としてグラファイト 6重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン 3重量部とを混合し、これにN-メチルピロリドンを分散剤として加えて、ペーストを作製した。そして、このペーストを乾燥し、円盤状に成形して正極21とした。

【0074】

次に、負極22を次のように作製した。

【0075】

まず、出発原料に石油ピッチを用い、これに酸素を含む官能基を10~20%導入することにより酸素架橋を行い、次いで不活性ガス気流中1000℃で焼成し、ガラス状炭素に近い性質の難黒鉛化性炭素材料を得た。得られた材料についてX線回折測定を行ったところ、(002)面の面間隔は3.76オングストロームであり、真比重は1.58 g/cm³であった。

【0076】

次に、得られた難黒鉛化性炭素材料を粉碎し、平均粒径50 μmの炭素材料粉末とし、この炭素材料粉末を60重量部と、非炭素材料として窒素雰囲気下で平均粒径5 μmに粉碎、分級したケイ素化合物(Mg_2Si)粉末を30重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを10重量部とを窒素雰囲気下で混合し、これにN-メチルピロリドンを分散剤として加えて、負極合剤を調製した。そして、この負極合剤を、窒素雰囲気下において集電体であるニッケルメッシュ(ニッケル纖維径20 μm)の両面に均一に塗布、乾燥して負極活性物質層を形成した後、窒素雰囲気下においてホットプレス機で圧縮成型することにより円盤状の負極22を作製した。

【0077】

次に、上記正極1をアルミニウム製の正極缶23に収納し、負極22をステンレス(SUS304)製の負極カップ24に収納した。そして、正極21と負極22とをポリプロピレン製のセパレータ25を介して積層した。

【0078】

そして、大気中でこの中に非水電解液を注入した。この非水電解液は、炭酸ブ

ロピレンを50容量%と、炭酸ジエチルを50容量%との混合溶媒中に、LiPF₆を1.0mol/lの濃度で溶解させて調製した。

【0079】

続いて、正極缶23と負極カップ24の外周縁部を封口ガスケット26を介してかしめ密閉することで直径20mm、厚さ2.5mmのコイン型非水電解液二次電池20を作製した。

【0080】

(比較例1)

ケイ素化合物(Mg₂Si)の粉碎、分級を大気中で行ったこと以外は、実施例1と同様にしてコイン型非水電解液二次電池の作製を試みた。

【0081】

(比較例2)

炭素材料粉末とケイ素化合物(Mg₂Si)粉末との混合を大気中で行ったこと以外は実施例1と同様にしてコイン型非水電解液二次電池の作製を試みた。

【0082】

上述したように実施例1、比較例1及び比較例2のコイン型非水電解液二次電池を作製したところ、実施例1においてはアクシデント等の発生はなく、コイン型非水電解液二次電池を作製することができた。それに対して、比較例1においては、ケイ素化合物(Mg₂Si)の粉碎中にケイ素化合物(Mg₂Si)の粉末が発火してしまい、コイン型非水電解液二次電池を作製することができなかった。また、比較例2においても、炭素材料粉末とケイ素化合物(Mg₂Si)粉末との混合中にケイ素化合物(Mg₂Si)粉末が発火してしまい、コイン型非水電解液二次電池を作製することができなかった。

【0083】

以上のことより、非炭素材料の粉碎、分級を不活性ガス雰囲気下で行うことにより、金属粉末の発火、火災等の発生を防止し、安全に非炭素材料の粉碎、分級作業を行うことができることがわかった。また、炭素材料粉末と非炭素材料粉末との混合を不活性ガス雰囲気下で行うことにより、金属粉末の発火、火災等の発生を防止し、安全に炭素材料粉末と非炭素材料粉末との混合を行うことができる

ことがわかった。

【0084】

(実施例2)

負極合剤を、露点-20℃の乾燥空気雰囲気下においてニッケルメッシュ（ニッケル纖維径20μm）の両面に塗布、乾燥したこと以外は、実施例1と同様にしてコイン型非水電解液二次電池を作製した。

【0085】

(比較例3)

負極合剤を、大気中においてニッケルメッシュ（ニッケル纖維径20μm）の両面に塗布、乾燥したこと以外は、実施例1と同様にしてコイン型非水電解液二次電池を作製した。

【0086】

以上のようにして作製した実施例1、実施例2及び比較例3のコイン型非水電解液二次電池について、以下のようにして充放電特性を評価した。

【0087】

充放電特性評価

まず、各非水電解液二次電池に対して、1Aの定電流定電圧充電を上限4.2Vまで行った。次に、500mAの定電流放電を終止電圧0.0Vまで行った。そして、充電容量に対する放電容量の割合から、充放電効率（%）を求めた。なお、充放電特性評価試験は、20℃の環境下で行った。

【0088】

実施例1、実施例2及び比較例3の各コイン型非水電解液二次電池についての充放電効率を表1に示す。

【0089】

【表1】

	塗布・乾燥雰囲気	充放電効率（%）
実施例1	窒素雰囲気	88
実施例2	乾燥雰囲気	84
比較例3	大気	67

【0090】

表1から明らかなように、負極合剤の塗布、乾燥を不活性ガス雰囲気下、若しくは乾燥空気雰囲気下で行った実施例1及び実施例2のコイン型非水電解液二次電池は、大気中で負極合剤の塗布、乾燥を行った比較例3のコイン型非水電解液二次電池に比べて、充放電効率が大幅に向上去んでいることがわかる。これは、不活性ガス雰囲気下、若しくは乾燥空気雰囲気下において負極合剤の塗布、乾燥を行うことにより、負極材料に大気中の水分が吸着等して負極の品質が低下するため、負極材料の有する本来の性能を発揮できなくなることを防止することができたためと考えられる。

【0091】

以上のことより、負極合剤の塗布、乾燥を不活性ガス雰囲気下、若しくは乾燥空気雰囲気下で行うことにより、負極の品質低下を防止し、良好な充放電特性が得られることがわかった。

【0092】

(実施例3)

負極合剤を露点-20℃の乾燥空気雰囲気下においてホットプレス機で圧縮成型すること以外は、実施例1と同様にしてコイン型非水電解液二次電池を作製した。

【0093】

(実施例4)

負極合剤を大気中においてホットプレス機で圧縮成型すること以外は、実施例1と同様にしてコイン型非水電解液二次電池を作製した。

【0094】

(比較例4)

負極合剤を大気中において常温のプレス機で圧縮成型すること以外は、実施例1と同様にしてコイン型非水電解液二次電池を作製した。

【0095】

以上のようにして作製した実施例3、実施例4及び比較例4のコイン型非水電解液二次電池について、上述した方法で充放電特性を評価した。

【0096】

実施例1、実施例3、実施例4及び比較例4の各コイン型非水電解液二次電池についての充放電効率を表2に示す。

【0097】

【表2】

	プレス条件	プレス雰囲気	充放電効率 (%)
実施例1	ホットプレス	窒素雰囲気	91
実施例3	ホットプレス	乾燥空気雰囲気	90
実施例4	ホットプレス	大気	88
比較例4	通常プレス	大気	74

【0098】

表2から明らかなように、負極合剤のプレスを不活性ガス雰囲気下、乾燥空気雰囲気下、若しくは大気中においてホットプレスにより実施例1、実施例3及び実施例4のコイン型非水電解液二次電池は、負極合剤のプレスを大気中において常温のプレスにより行った比較例4のコイン型非水電解液二次電池に比べて、充放電効率が大幅に向上去んでいることがわかる。これは、負極合剤のプレスをホットプレスにより行うことにより負極材料に大気中の水分が吸着等して負極の品質が低下するため、負極材料の有する本来の性能を発揮できなくなることを防止することができたためと考えられる。また、実施例1、実施例3及び実施例4を比較することにより、負極合剤のプレスをホットプレスにより行う場合、不活性ガス雰囲気下、若しくは乾燥空気雰囲気下においてホットプレスを行うことにより上述した効果をさらに高めることができると考えられる。

【0099】

以上のことより、負極合剤のプレスをホットプレスにより行うことにより負極の品質低下を防止し、良好な充放電特性が得られることがわかった。そして、ホットプレスを不活性ガス雰囲気下、若しくは乾燥空気雰囲気下で行うことにより、さらにその効果を高められることがわかった。

【0100】

〈実施例5〉

本発明の効果を確かめるべく、図1に示す非水電解液二次電池1を作製し、その特性を評価した。

【0101】

まず、負極3を次のように作製した。

【0102】

まず、出発原料に石油ピッチを用い、これに酸素を含む官能基を10~20%導入することにより酸素架橋を行い、次いで不活性ガス気流中1000℃で焼成し、ガラス状炭素に近い性質の難黒鉛化性炭素材料を得た。得られた材料についてX線回折測定を行ったところ、(002)面の面間隔は3.76オングストロームであり、真比重は1.58g/cm³であった。

【0103】

次に、得られた難黒鉛化性炭素材料を粉碎し、平均粒径50μmの炭素材料粉末とし、この炭素材料粉末を60重量部と、非炭素材料としての平均粒径5μmに粉碎、分級したケイ素化合物(Mg₂Si)粉末を30重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを10重量部とを窒素雰囲気下で混合して負極合剤を調製した。

【0104】

次に、負極合剤をN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状とした。そして、このスラリーを負極集電体である厚さ10μmの帯状の銅箔の両面に均一に塗布、乾燥して負極活性物質層を形成した後、プレス機で圧縮成型することにより負極3を作製した。

【0105】

次に、正極2を以下のように作製した。

【0106】

まず、炭酸リチウムと炭酸コバルトとを0.5mol対1molの比率で混合し、空気中900℃で5時間焼成して正極活性物質となるLiCoO₂を得た。

【0107】

次に、得られたLiCoO₂を91重量部と、導電剤として黒鉛を6重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを3重量部とを混合して正極合剤を調製し

た。

【0108】

次に、正極合剤を、N-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリーとした。そして、このスラリーを正極集電体となる厚さ20μmのアルミニウム箔の両面に均一に塗布、乾燥して正極活性物質層を形成した後、ロールプレス機で圧縮成形することにより正極2を作製した。

【0109】

以上のようにして得られた正極2と、負極3とを、窒素雰囲気下のグローブボックス内で、厚さ25μmの微孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレータ4を介して密着させ、渦巻型に多数回巻回すことにより巻層体を作製した。

【0110】

次に、その内側にニッケルメッキを施した鉄製の電池缶5の底部に絶縁板6を挿入し、さらに巻層体を収納した。そして負極3の集電をとるために、ニッケル製の負極リード7の一端を負極3に圧着させ、他端を電池缶5に溶接した。また、正極2の集電をとるために、アルミニウム製の正極リード8の一端を正極2に取り付け、他端を電流遮断用薄板9を介して電池蓋10と電気的に接続した。この電流遮断用薄板9は、電池内圧に応じて電流を遮断するものである。

【0111】

そして、窒素雰囲気下でこの電池缶5の中に非水電解液を注入した。この非水電解液は、炭酸プロピレンを50容量%と、炭酸ジエチルを50容量%との混合溶媒中に、LiPF₆を1.0molarの濃度で溶解させて調製した。

【0112】

最後に、アスファルトを塗布した絶縁封口ガスケット11を介して電池缶5をかしめることにより電池蓋10を固定して、直径が約18mm、高さが約65mmの円筒型の非水電解液二次電池を作製した。

【0113】

(実施例6)

露点-20℃の乾燥空気雰囲気下のグローブボックス内で電極の巻層体を形成したこと以外は、実施例5と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0114】

(比較例5)

大気中で電極の巻層体を形成したこと以外は、実施例5と同様にして非水電解液二次質電池を作製した。

【0115】

以上のようにして作製した実施例5、実施例6及び比較例5の非水電解液二次電池について、以下のようにしてサイクル特性を評価した。

【0116】

サイクル特性評価

まず、各非水電解液二次電池に対して、1 Aの定電流定電圧充電を上限4.2 Vまで行った。次に、500 mAの定電流放電を終止電圧2.5 Vまで行った。以上の工程を1サイクルとし、このサイクルを100サイクル繰り返した。そして、1サイクル目の放電容量に対する100サイクル目の放電容量の割合から、100サイクル目の放電容量維持率(%)を求めた。なお、サイクル特性評価試験は、20℃の環境下で行った。

【0117】

実施例5、実施例6及び比較例5の各非水電解液二次電池についての放電容量維持率を表3に示す。なお、実施例5、実施例6及び比較例5の各非水電解液二次電池について、初期容量はいずれもほぼ同等の容量が得られた。

【0118】

【表3】

	巻回雰囲気	放電容量維持率(%)
実施例5	窒素雰囲気	95
実施例6	乾燥空気雰囲気	93
比較例5	大気	78

【0119】

表3から明らかなように、電極の巻層体を不活性ガス雰囲気下、若しくは乾燥空気雰囲気下で形成した実施例5及び実施例6の非水電解質電池は、大気中で電極の巻層体を形成した比較例5の非水電解質電池に比べて、100サイクルの

放電容量維持率が大幅に向上去んでいることがわかる。これは、不活性ガス雰囲気下、若しくは乾燥空気雰囲気下において電極の巻層体を形成することにより、負極材料に大気中の水分が吸着等して負極の品質が低下するため、負極材料の有する本来の性能を発揮できなくなることを防止することができたためと考えられる。

【0120】

以上のことより、電極の巻層体を不活性ガス雰囲気下、若しくは乾燥空気雰囲気下で形成することにより、負極の品質低下を防止し、良好なサイクル特性が得られることがわかった。

【0121】

(実施例7)

非水電解液の注入を露点-20℃の乾燥空気雰囲気下で行ったこと以外は、実施例5と同様にして非水電解質電池を作製した。

【0122】

(比較例6)

非水電解液の注入を大気中で行ったこと以外は、実施例5と同様にして非水電解質電池を作製した。

【0123】

以上のようにして作製した実施例5、実施例7及び比較例6の非水電解質電池について、上述した方法でサイクル特性を評価した。

【0124】

実施例5、実施例7及び比較例6の各非水電解質電池についての放電容量維持率を表4に示す。なお、実施例5、実施例7及び比較例6の各非水電解質電池について、初期容量はいずれもほぼ同等の容量が得られた。

【0125】

【表4】

	注液雰囲気	放電容量維持率 (%)
実施例5	窒素雰囲気	97
実施例7	乾燥空気雰囲気	94
比較例6	大気	81

【0126】

表4から明らかなように、非水電解液の注入を不活性ガス雰囲気下、若しくは乾燥空気雰囲気下で行った実施例5及び実施例7の非水電解液二次電池は、非水電解液の注入を大気中で行った比較例6の非水電解質電池に比べて、100サイクル目の放電容量維持率が大幅に向上去んでいることがわかる。これは、非水電解液の注入を不活性ガス雰囲気下、若しくは乾燥空気雰囲気下において行うことにより、非水電解液に大気中の水分が吸着して非水電解液の品質が低下するため、非水電解液の有する本来の性能が発揮されなくなることを防止することができたためと考えられる。

【0127】

以上のことより、非水電解液の注入を不活性ガス雰囲気下、若しくは乾燥空気雰囲気下で行うことにより、非水電解液の品質低下を防止し、良好なサイクル特性が得られることがわかった。

【0128】

【発明の効果】

本発明に係る負極の製造方法では、非炭素材料及び炭素材料の粉碎、分級が、不活性ガス雰囲気下で行われる。そして、不活性ガスは、反応性に乏しく不燃性であるため、非炭素材料及び炭素材料等への着火が防止される。

【0129】

したがって、本発明によれば、安全に作業が行える負極材料の製造方法を提供することができる。

【0130】

本発明に係る負極材料の製造方法では、非炭素材料と炭素材料との混合が、不

活性ガス雰囲気下で行われる。そして、不活性ガスは、反応性に乏しく不燃性であるため、非炭素材料及び炭素材料等への着火が防止される。

【0131】

したがって、本発明によれば、安全に作業が行える負極材料の製造方法を提供することができる。

【0132】

本発明に係る負極の製造方法では、非炭素材料と炭素材料との混合物からなる負極材料を含有する負極合剤が、不活性ガス雰囲気下、若しくは乾燥空気雰囲気下で負極集電体に塗布及び乾燥される。そのため、負極合剤が負極集電体に塗布及び乾燥される際に、大気中の水分が負極材料に吸着等することが防止される。

したがって、本発明によれば、製造時において品質の低下を起こすことがなく、高品質の負極を製造可能な負極の製造方法を提供することができる。

【0133】

本発明に係る負極の製造方法では、負極合剤に対してホットプレスを施す。そのため、負極合剤にプレスを施す際に、大気中の水分が負極合剤中の負極材料に吸着等することが防止され、また、非炭素材料と炭素材料とが均一に接着される。

【0134】

したがって、本発明によれば、製造時において品質の低下を起こすことがなく、高品質の負極を製造可能な負極の製造方法を提供することができる。

【0135】

本発明に係る非水電解質電池の製造方法では、負極が、不活性ガス雰囲気下、若しくは乾燥空気雰囲気下で巻回され、巻層体とされる。そのため、巻層体を形成する際に、大気中の水分が負極材料に吸着等することが防止される。

【0136】

したがって、本発明によれば、製造時において品質の低下を起こすことがなく、高品質の負極を製造可能な負極の製造方法を提供することができる。

【0137】

本発明に係る非水電解質電池の製造方法は、非水電解質として非水電解液を用

い、当該非水電解液は、不活性ガス雰囲気下、若しくは乾燥空気雰囲気下において非水電解質電池内に注入される。そのため、非水電解質電池内に非水電解液を注入する際に、大気中の水分が非水電解液に吸着等することが防止される。

【0138】

したがって、本発明によれば、製造時において品質の低下を起こすことがなく、高品質の負極を製造可能な負極の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明を適用した非水電解液二次電池の一構成例を示す断面図である。

【図2】

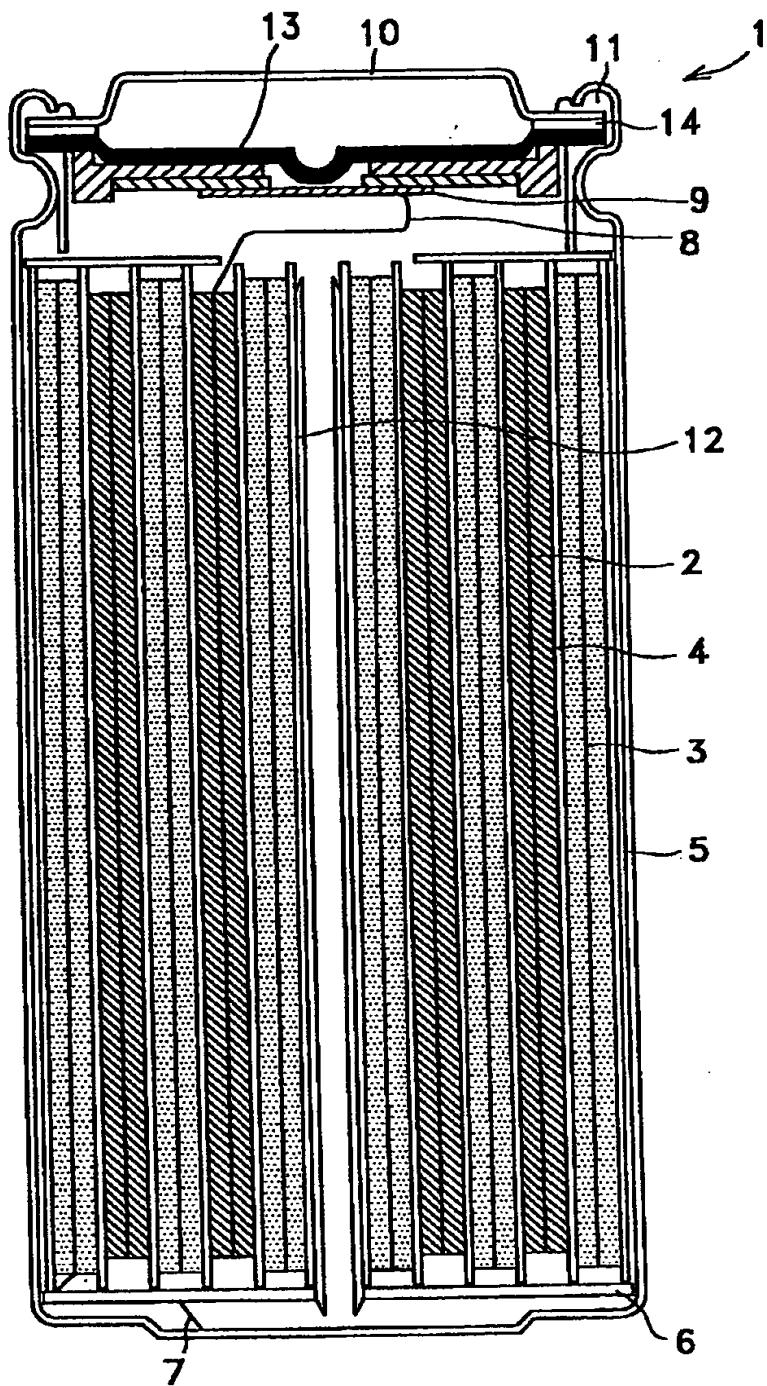
本発明を適用したコイン型非水電解液二次電池の一構成例を示す断面図である

【符号の説明】

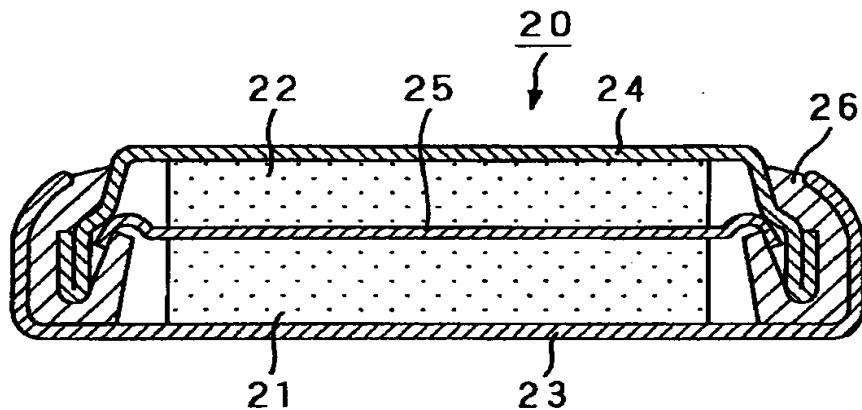
1 非水電解液二次電池、2 正極、3 負極、4 セパレータ、5 電池缶
、10 電池蓋、20、コイン型非水電解液二次電池、21 正極、22 負極
、25 セパレータ

【書類名】 図面

【図1】



【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高品質の負極材料、負極及び非水電解質電池を安全な製法により作製する。

【解決手段】 非炭素材料と炭素材料との混合物からなる負極材料の製造方法において、非炭素材料及び炭素材料の粉碎、分級を不活性ガス雰囲気下で行う。

【選択図】 図1

出願人履歴情報

識別番号 [00002185]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都品川区北品川6丁目7番35号

氏 名 ソニー株式会社